

Über einige Halogengleichgewichte in schwerem Wasser

Von

E. ABEL und F. FABIAN

korr. Mitglied d. Akad.
d. Wissenschaften

Aus dem Institute für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 24. 12. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 13. 1. 1938)

Die Trihalogenion-Gleichgewichte für Brom und Jod und das Hydrolysegleichgewicht von Brom werden in schwerem Wasser ermittelt. Als Hilfsbestimmungen werden einige Verteilungsversuche durchgeführt.

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Kinetik der Halogenat-Halogenid-Reaktionen in schwerem Wasser, über die wir vor kurzem berichtet haben¹, wurden von uns auch einige das System Halogen + D₂O betreffende Gleichgewichtsmessungen durchgeführt; sie waren wesentlich der uns aus besonderen Gründen interessierenden Frage erwachsen, wie weit die Lage des Hydrolysegleichgewichtes von Brom in D₂O von der in H₂O abweicht, eine Frage, die ihrerseits hinwiederum einige Hilfsbestimmungen (Br₂-Verteilung, Tribromiongleichgewicht) nötig machte; einzelne Messungen haben wir auch auf Jod ausgedehnt. Die Ergebnisse werden im folgenden kurz mitgeteilt.

Gleich der vorangegangenen Arbeit erforderte auch die vorliegende durchwegs die Verwendung von Mikroapparaturen. Soweit diese zu analytischen Bestimmungen (Probeentnahmen 60 bis 110 mm³) und zu Verteilungsversuchen (Phasenvolumen 0,5–1 cm³) dienten, wurden sie bereits an anderer Stelle beschrieben². Eine jeweilige Kontrolle unserer Arbeitsweise im Wege von Parallelversuchen in leichtem Wasser schien uns auch bei dieser Untersuchung behufs gesicherter Beurteilung der Wirkungsweise des H→D-Ersatzes unerlässlich.

Die Ermittlung der Bromhydrolyse erfolgte an Hand von Leitfähigkeitsmessungen, wobei die Zellen (aus Jenaer Glas) ge-

¹ E. ABEL und F. FABIAN, Mh. Chem. **71** (1938) 153, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **146** (1938) 599.

² E. ABEL und F. FABIAN, Mikrochim. Acta, **1** (1937) 43; F. FABIAN, Mikrochim. acta **2** (1937) 332.

eigneten Mikro-Ausmaßen angepaßt waren (Fassungsraum 1—1,4 cm³; Platinelektroden, im allgemeinen nicht platinert (vgl. w. u.), im Sandstrahlgebläse aufgeraut). Die elektrische Meßanordnung bestand in Anlehnung an die bewährte Schaltung, wie sie von W. FINK und Ph. GROSS³ angegeben wird, im wesentlichen aus Wheatstone-Brücke mit parallel geschalteten Kondensatoren, Rohrsommer in Rückkoppelungsschaltung als Generator, Zweistufen-Niederfrequenzverstärker und, zur Vermeidung kapazitiver Ableitungen, der WAGNERSchen Hilfsbrücke⁴; gleichfalls zur Umgehung ähnlicher Störungen war innerhalb des (wochenlang auf 0,1 konstanten) Thermostaten ein Paraffinbad eingebaut, innerhalb dessen sich erst das Leitfähigkeitsgefäß befand.

Auf Reinheit der Reagenzien wurde besonders geachtet. Zur Erzielung von geeignetem (schwerem, bzw. leichtem) Leitfähigkeitswasser, an das allerdings besonders hohe Ansprüche nicht gestellt zu werden brauchten (D₂O 99,6 %; bezogen von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof Aktieselskab, Oslo), wurde das Wasser (H₂O nach vorausgehender wiederholter Destillation in Jenaer Glasgefäßen) in einem zur Aufnahme kleiner Mengen geeigneten, mit Spitzkölbchen versehenen, ausgedämpften Apparate (aus Jenaer Normalglas) im Vakuum über Permanganat und geglühtem Bariumoxyd einer zweimaligen Destillation unter zwischenzeitlicher Aus-

Ta-

D ₂ O									
B r o m					J o d				
⁵ [Br ₂] · 10 ³		(D [•])	Schüttel- dauer Stunden	ak	[J ₂] · 10 ³		(D [•])	Schüttel- dauer Stunden	ak
CCl ₄	D ₂ O				CCl ₄	D ₂ O			
12,1	4,78	0,024 ⁶	4,5	25,3	46,6	0,524	—	15	89,3
11,9	4,76		2	25,0	48,1	0,525	0,01 ⁷	2	91,5
11,2	4,48		4,2	25,0	47,7	0,540	0,02 ⁶	5,8	88,5
				Mittel 25,1					Mittel 90,0

³ W. FINK und Ph. GROSS, Mh. Chem., **63** (1933) 271.

⁴ K. W. WAGNER, Arch. Elektrotechnik, **3** (1915) 195, 315.

⁵ Rund geklammerte Symbole bedeuten die analytischen, eckig geklammerte die tatsächlichen Konzentrationen (Mol/L).

⁶ Als DCIO₄.

⁷ Als D₂SO₄.

⁸ Literatur: GMELIN, 8. Aufl., Band Brom, S. 154; Int. Crit. Tabl. III, S. 419. — Weiterhin: R. O. GRIFFITH, A. Mc KEOWN und A. G. WINN, Trans. Faraday Soc., **28** (1932) 101.

frierung unterworfen. Auch die Füllung der gleichfalls wiederholt ausgedämpften und in kohlendäurefreier Luft getrockneten Leitfähigkeitszellen geschah im Vakuum im Wege der Destillation unter Vermeidung jeglichen Zutrittes von Verunreinigungen; während der gesamten Meßzeit blieben sie selbstverständlich allseitig verschlossen (abgeschmolzen). Sämtliche Reagenzien waren KAHLBAUMScher oder MERCKScher Herkunft (pro analysi); Brom, tagelang mit Leitfähigkeitswasser unter häufiger Erneuerung desselben geschüttelt, in zugeschmolzenen Röhren unter Leitfähigkeitswasser aufbewahrt; KCl (zur Kapazitätsbestimmung)¹², aus Leitfähigkeitswasser mehrfach umkristallisiert, in schwacher Rotglut bis zur Gewichtskonstanz gegläht. Sämtliche Versuche beziehen sich auf 25° C. Der Gehalt an schwerem Wasser betrug bei den Hydrolysebestimmungen etwa 98 %, bei den übrigen Versuchen etwa 95 %¹³.

1. Verteilung (k) von Brom und Jod zwischen CCl_4 und D_2O (H_2O).

Behufs Zurückdrängung der Hydrolyse ist zumindest bei Brom Vorlage eines der Hydrolyseprodukte ($\text{D}'(\text{H}')$) erforderlich. Wie Tab. 1 zeigt, unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten für D_2O und H_2O sowohl bei Brom als bei Jod so wenig¹⁴, daß eine

belle 1.

H ₂ O									
Brom ⁸					Jod ⁹				
[Br ₂] · 10 ³		(H')	Schüttel- dauer Stunden	k	[J ₂] · 10 ³		(H')	Schüttel- dauer Stunden	k
CCl ₄	H ₂ O				CCl ₄	H ₂ O			
60'0	2'31	0'01 ¹⁰	6	26'0	42'8	0'479	¹¹	15'5	89'3
					43'2	0'495	¹¹	4'5	87'3
								Mittel 88'3	

⁹ Literatur: GMELIN, 8. Aufl., Band Jod, S. 122 ff; Int. Crit. Tabl. III, S. 420.

¹⁰ Als HClO_4 .

¹¹ Rechnerisch hinsichtlich des (geringfügigen) Hydrolyseeinflusses korrigiert.

¹² Unter Korrektur hinsichtlich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. Die Korrektur bezüglich der Zuleitungswiderstände erfolgte im Wege der Füllung der Zellen mit Hg.

¹³ Extrapolation auf 100% D_2O unterblieb im Hinblick auf die zu geringe Auswirkung einer solchen (vgl. w. u.).

¹⁴ Die Richtung der Abweichungen ist zudem gegenläufig.

gesicherte Aussage hinsichtlich eines allfälligen „Lösungsmittel-einflusses“ wohl nicht gemacht werden kann.

2. Trihalogenion-Gleichgewicht.

Die Bestimmung erfolgte in bekannter Weise unter Verwertung obiger Verteilungskoeffizienten¹⁵; Vorlage $D(H)ClO_4$ ¹⁶.

Tabelle 2.

Substrat		10 ³ .						i	Schüttel- dauer Stunden	K _T			
		[X ₂] ¹⁷ CCl ₄	(X ₂) Wasser	(X') (H')	(D') (H')	[X ₂] Wasser	[X']			[X ₃ ']	Einzel- werte	Mittel	
Brom	D ₂ O	57·3	7·48	178·0	22·0	2·28	172·8	5·20	0·400	3	7·45	10 ⁻²	
		53·2	7·03			2·12	173·1	4·91		5	7·47	7·4	
	¹⁸	9·07	0·666	60·0		0·349	59·68	0·317	0·140	19	6·56		
	H ₂ O	55·7	3·47	39·7	10·0	2·14	38·37	1·33	0·100	5	5·68	6·3	
59·5		4·97	75·1		2·29	72·42	2·68	0·170	17	6·19			
Jod	D ₂ O	44·7	8·00	35·8	27·0	0·497	28·3	7·50	0·126	21	{1·88}	10 ⁻³	
		46·5	1·85	5·50	10·0	0·517	4·17	1·33	0·031	2	1·65		
		42·9	5·24	20·20	10·0	0·477	15·44	4·76	0·060	3	1·55	1·6	
		44·5	5·33	20·20	10·0	0·483	15·35	4·85	0·060	15·5	1·53		
	H ₂ O	¹⁹	43·4	1·12	2·48		0·493	1·85	0·627	0·005	2·3	1·45	
		42·4	1·19	2·48	—	0·480	1·77	0·710	0·005	24	{1·20}	1·4	
		38·0	9·36	38·6		0·432	29·7	8·93	0·079	17	1·44		

Die Konstanten des Tribromion- und des Trijodion-Gleichgewichtes sind also in schwerem Wasser *größer* als in leichtem, wenn auch der Unterschied nicht sehr beträchtlich ist; die Dissoziation der beiden Trihalogenionen wird also durch D₂O begünstigt, bzw. kinetisch gesprochen, D₂O verlangsamt²⁰ die Reaktionsgeschwindigkeit in Richtung der Dissoziation relativ etwas weniger als in Richtung der Rückbildung.

¹⁵ Berücksichtigung allfälliger höherer Polybromide unterblieb.

¹⁶ Um — vorerst in Unkenntnis des Hydrolysegrades — der Ausschaltung einer Fehlerquelle von dieser Seite sicher zu sein.

¹⁷ X = Symbol für Br, bzw. J.

¹⁸ Literatur: GMELIN, 8. Aufl., Band Brom, S. 283; Int. Crit. Tabl. VII, S. 234. — Ferner R. O. GRIFFITH, A. Mc KEOWN und A. G. WINN, l. c. — Vgl. auch W. C. BRAY und E. L. CONNOLLY, J. Amer. chem. Soc., **33** (1911) 1485.

¹⁹ Literatur: Int. Crit. Tabl. VII, S. 235.

²⁰ Vgl. E. ABEL und F. FABIAN, l. c.

Was die Abhängigkeit der Konstanten von der ionalen Konzentration betrifft, so wird in beiden Lösungsmitteln der gleichartige Gang (Anstieg mit abnehmendem Elektrolytgehalt) zu verzeichnen sein²¹, so daß die thermodynamische Dissoziationskonstante von Br_3' in D_2O wohl bei etwa $8 \cdot 10^{-2}$ gelegen ist.

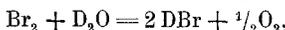
3. Bromhydrolyse²².

Unerwartete Beobachtungen bei unseren ersten Messungen der Leitfähigkeit von Brom in D_2O veranlaßten uns, ihrer zeitlichen Einstellung erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Es zeigte sich, daß ganz insbesondere in D_2O im allgemeinen Konstanz der Leitfähigkeit zunächst nicht erreichbar ist, diese vielmehr einen zeitlichen Gang aufweist, indem sie innerhalb vieler Tage, ja selbst innerhalb Wochen und Monaten dauernd langsam ansteigt. — wie es scheint, unter automatischer Bremsung dieses Vorganges, so daß sich erst ganz allmählich und sehr verzögert praktisch konstante Einstellung ergibt, auf einem Niveau, das von dem der Leitfähigkeit der reinen Bromhydrolyse weit entfernt ist.

Bromsäurebildung konnte analytisch ausgeschaltet werden. Es dürfte sich wohl um Zerfall im Sinne von



handeln, d. i. bruttogemäß im Sinne der Reaktion



deren energetische Voraussetzungen unter unseren Versuchsbedingungen erfüllt sind, und deren Verlauf, am Widerstand²³ r (Ohm) verfolgt, unter der einfachsten Annahme — zumindest formal — monomolarer Ordnung in Bezug auf DBrO durch die Differentialgleichung wiederzugeben wäre:

$$-\frac{d(\text{Br}_2)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(\text{DBrO})}{dt} = \frac{\rho}{2} \frac{d\frac{1}{r}}{dt} = -\frac{\rho}{2r^2} \frac{dr}{dt} = \frac{C}{r} [\text{DBrO}],$$

$$\text{wo } [\text{DBrO}] = K_{\text{H}} \frac{[\text{Br}_2]}{\alpha \left(\frac{\rho}{r}\right)^2},$$

(K_{H} = Hydrolysekonstante = $[\text{D}'] [\text{Br}'] [\text{DBrO}]/[\text{Br}_2]$; $\rho = \frac{C}{\mu}$; C = Kapazität der

²¹ G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik, übersetzt von O. REDLICH; S. 485. R. O. GRIFFITH, A. Mc KEOWN und A. G. WINN, l. c.

²² Vgl. E. ABEL und F. FABIAN, vorl. Mittlg. Öst. Chem.-Ztg. **40** (1937) 26. Der daselbst angegebene Zahlenwert hat sich in Hinblick auf die inzwischen erfolgte genaue Bestimmung der Ionenbeweglichkeit von D' noch etwas erniedrigt.

²³ Korrigiert bezüglich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, die sich sowohl bei schwerem als bei leichtem Wasser zu einigen wenigen Einheiten der 6. Dezimalstelle (rezip. Ohm) ergab.

²⁴ Der Bromgehalt $[\text{Br}_2]$ kann als praktisch konstant angesehen werden. — Von der Einführung der Aktivitätskoeffizienten wird abgesehen.

Leitfähigkeitszellen ($\cdot 10^3$); $\mu = u + v_3 + \alpha(v_1 - v_3)$; u, v_1, v_3 Ionenbeweglichkeiten von $D'(H')$, Br' , Br_3' (vgl. w. u.); $\alpha = [Br']/(Br_3')$, so daß

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{2 \bar{z} K_H [Br_3]}{\alpha \rho^3} r^4$$

$$\text{oder integriert: } \frac{1}{r^3} = \alpha t + \text{konst.}; \quad \bar{z} = \frac{\alpha C^3}{6 K_H \mu^3 [Br_3]} \alpha.$$

Die hohe Potenz von r steht im Einklang mit der Beobachtung stark negativ autokatalytischen Verlaufes, und auch in quantitativer Hinsicht scheint, soweit das relativ geringe Reaktionsausmaß eine Kontrolle zuläßt, Bestätigung vorzuliegen, indem $\frac{1}{r^3}$ zu t in der Tat linear ist. Tabelle 3 (Fig. 1) gibt an einem Beispiel (Vers. Nr. 25) den Verlauf des Zellenwiderstandes r über einen Zeitraum von 6 Tagen; eine Konstanz (vgl. w. o.) würde unserer Erfahrung nach erst nach Wochen eingetreten sein.

Tabelle 3 (Vers. Nr. 25). $C = 0.3741 \cdot 10^3$.

t Stunden	r Ω	$\frac{1}{r^3} \cdot 10^{11}$	t Stunden	r Ω	$\frac{1}{r^3} \cdot 10^{11}$	t Stunden	r Ω	$\frac{1}{r^3} \cdot 10^{11}$
0	3253	2.908	5.6	3112	3.318	47	2820	4.459
0.5	3236	2.951	6.7	3096	3.370	56	2753	4.792
1	3205	3.045	7.7	3086	3.403	69	2690	5.137
1.6	3191	3.078	18.2	3017	3.640	77	2650	5.373
2.0	3183	3.101	19.5	2998	3.711	90	2599	5.696
2.5	3176	3.122	20.7	2989	3.745	98	2560	5.967
3.0	3167	3.148	22	2978	3.787	115	2510	6.324
3.5	3144	3.218	24	2966	3.832	127	2450	6.800
4.0	3129	3.246	25	2958	3.864	140	2430	6.968
4.6	3120	3.293	29.3	2926	3.991			
5.0	3116	3.305	42	2866	4.248			

Reproduzierbarkeit von \bar{z} ist nicht zu erwarten, da sich der Vorgang zumindest großenteils an der Elektrode abspielt, deren — auch von ihrer Vorgeschichte abhängige, kaum definierbare — Beschaffenheit in die Konstante eingeht. In Tabelle 4 sind einige \bar{z} -Werte zusammengestellt.

Tabelle 4.

D ₂ O			H ₂ O		
Versuch Nr.	$d\bar{z} \cdot 10^{13} \text{ }^{26}$	$d\bar{z} \cdot 10^4 \text{ }^{26}$	Versuch Nr.	$d\bar{z} \cdot 10^{13} \text{ }^{26}$	$d\bar{z} \cdot 10^4 \text{ }^{26}$
24 ^{26*}	10.2	10.6	28	3.9	1.6
25 ^{26*}	2.8	13.3	29	1.5	1.5
26	0.37	3.3	30	0.00	0.00

²⁵ Vgl. Anm. 23.²⁶ Zeit in Stunden. Bezüglich des numerischen Betrages von K_H (für D₂O und H₂O) s. Tab. 5.^{26*} Siehe Fig. 1.

Jedenfalls gibt die genannte Beziehung ein erwünschtes Mittel an die Hand, die der reinen Bromhydrolyse zugeordnete Leitfähigkeit, unbeschadet des geschil- derten, sich überlagernden Nebenvorganges, auf dem Wege gesicherter Extra- polation feststellen zu können. (Vgl. w. u.; $\bar{\lambda}$ extrap.).

Diese Erfahrungen an D_2O ließen uns schließlich auch der Frage näher- treten, ob Analoges etwa auch in H_2O zu finden wäre. In der Tat konnten wir

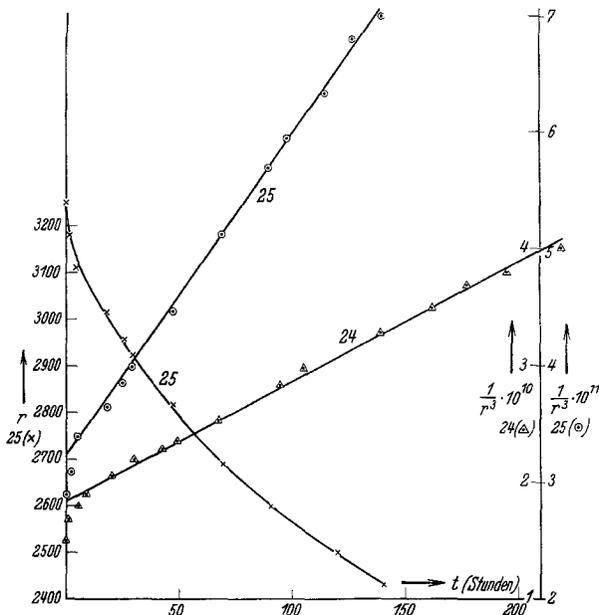


Fig. 1.

bei genauerem Zusehen unter Umständen auch hier langsame Zunahme der Leit- fähigkeit konstatieren, aber meist in viel geringerem Ausmaß als in D_2O (ver- gleiche $\bar{\lambda}$ gegenüber $\bar{\lambda}$ in Tab. 4). An platinierter Elektrode allerdings kann die Erscheinung auch in H_2O recht merklich werden²⁷.

In Zusammenhalt aller unserer diesbezüglichen Beobachtungen kann wohl gesagt werden, daß das System Brom + Wasser, zumindest in Gegenwart von Platin, nicht immer so vollends beständig ist, wie man es wohl vermuten mochte, und daß speziell D_2O solchem Verhalten günstiger ist als H_2O . Sollte unsere Ver- mutung zutreffen, daß hier der Zerfall von unterbromiger Säure im Spiele ist, so würde dies bedeuten, daß $D\text{BrO}$ (an Pt) schneller zerfällt als $H\text{BrO}$; denn würde der zeitlich gemessene Vorgang auch nur einem Diffusionsvorgang (zur Platinelektrode) zuzuschreiben sein, so wäre die Beschleunigung, da $D\text{BrO}$ sicher- lich nicht schneller diffundiert als $H\text{BrO}$, offenbar durch ein größeres Diffusions- gefälle (am Platin) bedingt, indirekt also doch wieder durch einen gegenüber

²⁷ Innerhalb des ausgedehnten Versuchsmaterials, das wir im Einzelnen hier nicht wiedergeben (vgl. Dissertation F. FABIAN, Wien, Technische Hochschule), begegnete uns auch in H_2O ein Fall starker Leitfähigkeitsinkonstanz an glatter Elektrode ($\bar{\lambda} = 10 \cdot 10^{-4}$); diese war allerdings in einem früheren Stadium plati- niert gewesen.

HBrO schnelleren Umsatz von DBrO. Wir haben die Absicht, diese Vorgänge noch weiter zu untersuchen.

Was die Bestimmung der *Hydrolysekonstante* betrifft, so stehen zur Ermittlung der Konzentrationen $[\text{Br}_2]$, $[\text{Br}']$, $[\text{Br}'_3]$, $[\text{D}']$ ($[\text{H}']$) die vier Gleichungen zur Verfügung

$$(\text{Br}_2) = [\text{Br}_2] + [\text{Br}'_3] + [\text{D}'] ([\text{H}'])$$

$$[\text{D}'] ([\text{H}']) = [\text{Br}'] + [\text{Br}'_3]$$

$$\bar{\lambda}^{28} = u [\text{D}'] ([\text{H}']) + v_1 [\text{Br}'] + v_3 [\text{Br}'_3]$$

$$K_T^{29} = [\text{Br}_2] [\text{Br}'] / [\text{Br}'_3];$$

für die Ionenbeweglichkeiten wurden die nachfolgenden (Grenz-) Werte³⁰ herangezogen (25° C):

	D ₂ O	H ₂ O
u	250'0 ³¹	349'7 ³⁴
v ₁	64'3 ³²	78'1 ³⁵
v ₃	34'7 ³³	42'2 ³⁶

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Messungen verzeichnet; K_H ergibt sich zu $2'7 \cdot 10^{-9}$, unter Einführung der DEBYESchen Aktivitätskoeffizienten (bei unseren Versuchen $\sim 0'98$) zu $2'6 \cdot 10^{-9}$ (25°).

²⁸ $\bar{\lambda} = 10^8 \cdot \lambda$, bzw. $\lambda_{\text{extrap.}}$ (vgl. S. 247) = $\frac{C}{r}$ (vgl. S. 245).

²⁹ Bezüglich des numerischen Betrages vgl. Tab. 2; in Hinblick auf die starke Verdünnung wurden die thermodynamischen Konstanten eingesetzt: ${}_d K_T = 0'080$ (s. S. 245), ${}_h K_T = 0'066$ (G. N. LEWIS u. M. RANDALL, l. c.).

³⁰ Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der ionalen Konzentration (L. G. LONGSWORTH und D. A. MACINNES, J. Amer. Chem. Soc. **59** (1937) 1666; M. HLASKO und D. WAŻEWSKI, Bull. de l'Acad. Sc. de Cracovie, Serie A, **1928**, 181; J. Chem. phys. **26** (1929) 125; H. A. LIEBHAFSKY, J. Amer. Chem. Soc. **56** (1934) 1500) brauchte bei den so sehr verdünnten Lösungen, um die es sich hier handelt, nicht berücksichtigt werden.

³¹ L. G. LONGSWORTH und D. A. MACINNES l. c. — Leitfähigkeit von 0'01 *n* DCl (25°) 302'1 (W. N. BAKER und V. K. LA MER, Journ. Chem. Physics **3** (1935) 406), Grenzleitfähigkeit von DCl bei 25° 250'0 + 62'8 = 312'8 (L. G. LONGSWORTH und D. A. MACINNES, l. c.), bei 18° (A. FINK, Ph. GROSS und H. STEINER, Mh. Chem. **66** (1935) 111) 250.

³² Berechnet aus ${}_h v_1 \frac{d^v Cl}{h^v Cl}$; ${}_h v_1 = 78'1$ (s. H. A. LIEBHAFSKY, l. c.; H. ULICH, Trans. Faraday Soc., **23** (1927) 388); $d^v Cl = 62'8$ (vgl. vorstehende Anm.); ${}_h v_{Cl} = 76'3$ (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Erg. Bd. III, S. 2059).

³³ Berechnet aus ${}_h v_3 \frac{d^v_1}{h^v_1}$; ${}_h v_3 = 42'2$ (vgl. Anm. 36).

³⁴ D. A. MACINNES, Th. SHEDLOWSKY und L. G. LONGSWORTH, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2758; vgl. auch H. A. LIEBHAFSKY, l. c.

³⁵ Siehe Anmerkung 32.

³⁶ G. JONES u. M. L. HARTMANN, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **30** (1916) 295; vgl. auch H. A. LIEBHAFSKY l. c.

Demnach ist die Hydrolysekonstante von Brom in schwerem Wasser *kleiner* als in leichtem; Brom ist in D₂O etwas weniger

Tabelle 5.

Vers. Nr.	Wasser	10°.					K _H · 10 ⁹	
		(Br ₂)	$\bar{\lambda}_{\text{extrap.}}$ bzw. $\bar{\lambda}$	$\frac{[D\cdot] \text{ bzw. } [H\cdot]}{[D\text{BrO}] \text{ bzw. } [H\text{BrO}]}$	[Br']	[Br ₃ ']		[Br ₂]
26	D ₂ O	7·47	85	0·273	0·251	0·022	7·18	2·6
24		13·9	114	0·367	0·314	0·053	13·5	3·1
25		19·1	118	0·388	0·311	0·072	18·6	2·5
							Mittel	2·7
28	H ₂ O ³⁷	6·40	158	0·370	0·340	0·030	6·00	(7·8)
30		12·60	197	0·460	0·394	0·072	12·1	6·8
29		15·70	211	0·500	0·405	0·093	15·1	6·6
19		19·80	225	0·53	0·41	0·12	19·1	6·0
20		22·1	244	0·58	0·44	0·14	21·4	6·9
21		54·7	334	0·81	0·44	0·36	53·5	5·4
22		57·5	366	0·88	0·47	0·41	56·2	6·5
23		97·0	467	1·15	0·47	0·68	95·2	6·5
							Mittel	6·4

hydrolysiert als in H₂O; fällt Brutto- und Nettovorgang zusammen, so kann dieser Befund auch dahin ausgesprochen werden, daß Ersatz von H durch D die Geschwindigkeit der Hydrolyse in relativ etwas höherem Grade verlangsamt als die der Gegenreaktion.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde die Verteilung von Brom zwischen Tetrachlor-kohlenstoff und Wasser,
2. das Tribromion- und das Trijodion-Gleichgewicht,
3. das Hydrolysegleichgewicht von Brom in schwerem (und zum Vergleich auch in leichtem) Wasser auf mikrochemischem Wege bestimmt. Mit Ersatz von H durch D ändern sich ad 2 und ad 3 unverkennbar die Gleichgewichtslagen, wenn auch nicht in sehr erheblichem Grade, und zwar in der Weise, daß das Trihalogenion-Gleichgewicht im Sinne der Dissoziation, das Hydrolysegleichgewicht im Gegensinne der Hydrolyse verschoben wird.

³⁷ W. C. BRAY und E. L. CONNOLLY, l. c.; H. A. LIEBHAFSKY l. c.

4. Die Leitfähigkeit von Lösungen von Brom in schwerem Wasser zeigt im allgemeinen keine Konstanz, sondern nimmt, in wechselndem Maße, mit der Zeit zu; dieses Verhalten wird mit dem in leichtem Wasser verglichen, seine wahrscheinliche Ursache wird diskutiert.

Herrn Dr. F. RITTER danken wir für die Durchführung vorbereitender Versuche, Herrn stud. W. JASCHEK für die sorgfältige Ausführung einer Reihe von Messungen.

Dem Verbande der Freunde der Technischen Hochschule in Wien danken wir herzlichst für Zuwendungen, aus denen wir die Kosten der Arbeit bestritten.